54-25-02

6

PATENT APPLICATION

#4

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

)	
:	Examiner: Unassigned
)	
:	Group Art Unit: 2871
)	
:	
)	
:	
)	
:	
)	April 8, 2002
) :) :) :)

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are certified copies of the following foreign applications:

JP 2000-399239, filed December 27, 2000;

JP 2001-097341, filed on March 29, 2001;

JP 2001-102511, filed on March 30, 2001; and

JP 2001-388608, filed on December 21, 2001.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New Yor

telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

forney for Applicants

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO 30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 251126 v 1



本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2001年12月21日

出願番号 Application Number:

特願2001-388608

[ST.10/C]:

[JP2001-388608]

出願人 Applicant(s):

キヤノン株式会社

TECHNOLOGY CENTER 2800

2002年 2月 1日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office 及川科



特2001-388608

【書類名】

特許願

【整理番号】

4617003

【提出日】

平成13年12月21日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C09D 4/00

B41J 2/01

G02F 1/13

【発明の名称】

化合物、高分子化合物とその利用方法

【請求項の数】

15

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

佐藤 公一

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

鎌谷 淳

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100082337

【弁理士】

【氏名又は名称】

近島 一夫

【選任した代理人】

【識別番号】

100083138

【弁理士】

【氏名又は名称】 相田 伸二

【選任した代理人】

【識別番号】 100089510

【弁理士】

【氏名又は名称】 田北 嵩晴

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2000-399239

【出願日】

平成12年12月27日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2001- 97341

【出願日】

平成13年 3月29日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2001-102511

【出願日】

平成13年 3月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

033558

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0103599

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物、高分子化合物とその利用方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物。

一般式(1)

$$A-B-D-(E-G) e-(J) j-K-L$$

【請求項2】 下記一般式(2)で示される部分構造を少なくとも1つ有することを特徴とする高分子化合物。

一般式(2)

A' - B - D - (E - G) e - (J) j - K - L

(ここでA´はポリアクリル基またはポリメタクリル基を表す)

【請求項3】 請求項1乃至2のいずれかに記載の化合物を少なくとも1つ 含むことを特徴とする組成物。

【請求項4】 請求項1乃至2のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種用いることを特徴とする画像形成材料。

【請求項5】 前記画像形成材料の主たる溶媒として水を含むことを特徴と する請求項4に記載の画像形成材料。

【請求項6】 前記画像形成材料中の成分として顔料を含むことを特徴とす

る請求項4に記載の画像形成材料。

【請求項7】 請求項6に示す画像形成材料の使用方法であって、インクジェット方式により画像形成材料吐出部から画像形成材料を吐出して被画像形成材 に付与することにより画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 前記画像形成材料に熱エネルギーを作用させて画像形成材料を吐出することを特徴とする請求項7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 請求項7乃至8に示す画像形成方法を利用する画像形成装置

【請求項10】 電極を配置した2枚の基板間に請求項1乃至2のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含む組成物を配置したことを特徴とする液晶素子。

【請求項11】 前記液晶素子の組成物が前記高分子化合物と低分子液晶性 化合物よりなることを特徴とする請求項10に記載の液晶素子。

【請求項12】 前記電極間に電圧を印加した時、前記低分子液晶化合物は電圧に応じて配向方向を変化させ、かつ電圧印加を休止した後も前記配向方向が 実質的に保持されることを特徴とする請求項10に記載の液晶素子。

【請求項13】 前記低分子液晶化合物がネマチック液晶であることを特徴とする請求項11に記載の液晶素子。

【請求項14】 前記ネマチック液晶が二周波駆動液晶であることを特徴とする請求項13に記載の液晶素子。

【請求項15】 前記液晶素子が電圧を印加していない時光散乱する特性を持つことを特徴とする請求項13に記載の液晶素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規化合物に関するものであり、さらにその高分子化合物、あるいはそれを用いたプリンター用のインク、あるいは該高分子化合物と液晶からなる 高分子分散型液晶を挟持した液晶素子等に関する。

[0002]

【従来の技術】

分子内に疎水基と親水基の両方を持つ化合物は極めて多く、特に溶媒中でミセル構造を持つことは有名であるが、さらに分子内に芳香族環構造を持つ分子骨格を付与することで、さらに興味深い特性を持たせることができる。

[0003]

この種の化合物では、分子内にいろいろな特徴を備えており、特に組成物や混合物、あるいは特定の目的の溶液を構成する上で、周囲の分子や粒子(染料や顔料など)との相互作用を制御しやすくするために、極めて有意義な特性を付与することが可能となる。

[0004]

例えば画像形成方法の分野ではインクジェット、電子写真等が知られているが、中でインクジェット技術は高画質カラーイメイジング技術として重要な位置を占めてきている。従来からインクジェット技術のインクとしてよく用いられているのは、染料を色材とする水溶性のインクであるが、近年その画像保存性が大きな課題となっており、耐候性、耐光性、耐ガス性の優れた染料インク等の開発も行われつつある。さらにこれらの特性を向上させるために、経時的安定性に優れた顔料を分散した分散型インクジェットインクの開発も活発に行われているが、さらに印字されたインクの長期間の安定性を確保しなければならない。このようなインクジェットインクにおいては分散性の優れた構成材料が極めて重要であり、更に優れた高機能、高性能のインクが望まれている。

[0005]

一方、高分子分散型液晶を利用した液晶パネルが開発されている。この液晶素子は、図4に符号P3で示すように、所定間隙を開けた状態に配置された一対のガラス基板1a,1bにはそれぞれ電極3a,3bが配置されている。また、これらのガラス基板1a,1bの間には、高分子材料中に液晶を分散させた高分子分散型液晶12が配置されていて、電極3a,3bを介して電圧を印加することによって様々な画像を表示するようになっている。この素子の特性には、ホスト材料になっている高分子化合物であり、ゲスト材料である液晶との分散性が大きな影響を与えている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかし従来特定の化合物、特に高分子化合物は他の材料と混合物を形成するとき、上記分散性の悪さや溶解性が低いことが大きな障害になっていた。例えばインクジェット用のインクでは、多くは水溶媒に対する溶解度が小さく、且つ染料などとの分散性も極めて悪いものであった。

[0007]

また従来の高分子分散型液晶では、液晶材料との分散性が悪くて輝度やコントラストムラが起きやすく、あるいは液晶材料との経時的な相互作用が起こり駆動条件などの電気特性が変化するなどの問題があった。また高分子化合物と低分子液晶組成物とがきれいに相分離した状態にない場合、或いは相分離状態が不十分の場合には、スイッチングに要する時間が非常に長いか、不明確であったり、初期状態へのリセットの仕方が素子を熱処理する必要があったり、実用上問題が大きかった。

[0008]

そこで、本発明は、上記インキ組成物や液晶との分散性に優れた新規な化合物 、あるいは髙分子化合物を提供することを目的としている。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明は上記事情を考慮してなされたものであり、下記一般式(1)で表されるところの化合物であり、分子内に親水基部分と疎水基部分、および一般の液晶分子と同様な骨格を有することを特徴としている。

[0010]

一般式(1)

A-B-D-(E-G)e-(J)j-K-L

(Aはアクリル基またはメタクリル基を表し、Bは単結合またはアルキル基を表し、Dは単結合、-O-、-COO-、または-OCO-を表す。Eは置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、eが2以上の場合は互いに同一若しくは異なっていてもよく、Gは単結合、-O-、-COO-、-OCO-

、一CH=CH-、若しくは一C≡C-であって、eが2以上の場合は互いに同一若しくは異なっていてもよく、Jは置換されていてもよい芳香族環若しくは脂肪族環であって、jが2以上の場合は互いに同一若しくは異なっていてもよい。 Kは単結合、一〇一、一C〇〇一、若しくは一〇〇〇一を表し、Lは末端または側鎖に〇HまたはC〇〇Hが置換された、アルキル基またはポリオキシアルキレン基である。eは整数であって、0から5のいずれかであり、jは整数であって、0から5のいずれかであり、かつe+jは2以上である。)

[0011]

また、本発明は、下記一般式2で表されるところ繰り返し単位構造を有する1 または2以上の高分子化合物である。

[0012]

一般式(2)

$$A' - B - D - (E - G) e - (J) j - K - L$$

(A)はポリアクリルまたはポリメタクリルの繰り返し単位を表す)

[0013]

また本発明の化合物及び高分子化合物のあるものは、温度変化に応じて液晶相を有することを特徴としている。

[0014]

また本発明の他の用途は、これらの化合物及び高分子化合物を少なくとも1種用いることを特徴とする画像形成材料であり、必要に応じて染料や顔料を加えても良い。

[0015]

また本発明の他の用途は、画像形成材料の使用方法であって、インクジェット 方式により画像形成材料吐出部から画像形成材料を吐出して被画像形成材に付与 することにより画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法である。

[0016]

さらに本発明の他の用途は、電極を配置した2枚の基板間に本発明の液晶性を 有する高分子化合物を少なくとも1種含む組成物を配置したことを特徴とする液 晶素子である。 [0017]

これらの化合物の特徴は分子末端に水酸基を持つために、水などへの溶解度が 良いことであり、また構造中に芳香基を有しておりこれら化合物自身が潜在的に 液晶性を有することもあって、液晶材料との分散性に優れている。

[0018]

またインクジェットプリンタ用インキとして用いる場合は、上記化合物にさら に染料または顔料を加えたことを特徴とする画像形成材料を提供することにある

[0019]

また上記化合物を利用して、輝度やコントラストムラが無く、かつ消費電力の少ない高分子分散型液晶素子を提供することにある。

[0020]

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

[0021]

一般式(1)で表される構造の化合物の具体例としては、以下の構造があげられる。

[0022]

【化1】

$$CH2=C(R)COO(CH2)n\Theta \longrightarrow CO_2 \longrightarrow O(CH_2)mOH$$

$$CH2=C(R)COO(CH2)n\Theta \longrightarrow CO_2 \longrightarrow O(CH_2)mOH$$

$$CH2=C(R)COO(CH2)n\Theta \longrightarrow CO_2 \longrightarrow O(CH_2)mOH$$

$$CH2=C(R)COO(CH2)n\Theta \longrightarrow CO_2 \longrightarrow (OCH_2CH_2)mOH$$

$$CH2=C(R)COO(CH2)n\Theta \longrightarrow CO_2 \longrightarrow (OCH_2CH_2)mOH$$

$$CH2=C(R)COO(CH2)n\Theta \longrightarrow CO_2 \longrightarrow O(CH_2)mOH$$

(Rは水素またはメチル基、nは1から20までの整数、mは1から20までの整数、Pは1から5までの整数である。)

[0023]

本発明の化合物は、以上に例示したような一般式(1)で表される構造を有していることが大きな特徴である。一般式(1)で表される化合物の構造的特徴は、親水性部分と疎水性部分を有することと合せて、中ほどの部分に芳香環等を有する部位があり、この部分により染料や顔料等の色素材料と親和性が高くなる。このように本化合物が有する両親媒性かつ染料や顔料等の色素材料と親和性の高い構造が、本発明の画像形成材料の高性能、高分散性に非常に好適である性質を実現できる理由であると考えられる。

[0024]

さらに疎水性基中にアクリル基またはメタクリル基を有する場合、これらの基が重合反応を起こして高分子化できるために、本発明の画像形成材料や高分子分散型液晶素子を製造する工程中で重合することも可能である。例えば、顔料、水、添加剤とともに混合し良分散が得られた後、紫外光等により重合し、その良分散状態をより強固に安定化することができる。

[0025]

通常の界面活性剤等の分散剤は外的刺激例えば熱や酸塩基等によりその分散性能を失いやすいことが知られているが、画像形成プロセスでがインク搬送、印画または現像、転写、定着といった様々な環境を辿る中で、前記インクが化学的安定性を損なわずに工程を通過する必要がある。その意味で本発明の上記重合性化合物を用いたインク材料は様々な画像形成方法に好適であり、非常に有用な画像形成材料であると言える。

[0026]

ここで本発明に好ましく用いられるインクジェットプリンタの主要部であるヘッド構成について説明する。図1はインクジェットヘッドの一例の構成を模式的に示す図であり、(a)はインク吐出方向の断面図、(b)は(a)のA-B断面図、(c)はヘッドの斜視図である。本例は、エネルギー発生素子として電気熱変換体を用いたバブルジェット(登録商標)タイプのインクジェットヘッドであり、本発明ではこれ以外にも圧電素子を用いたピエゾジェットタイプのインクジェットヘッドなども好ましく用いられる。

[0027]

図1において、10は基材、14はインク流路である溝、15は発熱ヘッド、16は保護膜、17a,17bはアルミニウム電極、18は発熱抵抗体層、19は蓄熱層、20は基板、21はインク、22はオリフィス、23はメニスカス、24はインク滴、25は被印字体である。

[0028]

図1のインクジェットヘッドはインクを通す溝14を有するガラス、セラミック、プラスチック等基材10と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15とを接着して構成される。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護層16、ア

ルミニウム電極17a、17b、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より構成されている。インク21は吐出オリフィス(微細孔)22まで来ており、圧力によりメニスカス23を形成している。ここで、電極17a、17bに電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、オリフィス22よりインク滴24が形成されて飛び出し、紙等の被記録材25に向かって飛翔する。通常、インクジェットヘッドは(c)に示すように、上記ヘッド構成を複数配置したマルチヘッドとして用いられている。

[0029]

インクジェットプリンターとしては、上記ヘッドに加えて、インクタンクや紙送り機構、および印字信号処理回路などを付加して用いられる。

[0030]

次に本発明の第二の発明である、一般式(2)で表される繰り返し単位構造を 有する化合物について述べる。

[0031]

さらに本化合物を1または2以上の化合物と染料または顔料を含有する画像形成材料については、水に分散させても、溶剤に分散させても良いが、水に分散させたものはインクジェットに好適に用いられる。また、一般式(2)で表される構造の高分子化合物のうちでは、親水性に好適な構造であるポリオキシエチレン構造を含有する化合物の場合、特に水溶媒に好ましく使用される。

[0032]

本発明の高分子化合物を水に分散させた場合、ミセル型の分散構造を形成し安定分散すると考えられる。溶剤に分散させた場合は逆ミセルを形成して安定分散すると考えられる。いずれの場合においても副溶剤、酸化防止剤、各種界面活性剤、ポリマー、紫外線吸収剤等の添加剤を用いていても良い。

[0033]

一般式(2)で表される繰り返し単位構造の具体例としては以下の構造があげ られる。 [0034]

【化2】

(Rは水素またはメチル基、nは1から20までの整数、mは1から20までの整数、Pは1から5までの整数である。)

[0035]

本発明においては以上に例示したような繰り返し単位構造を有するものを用いるが、別の繰り返し単位構造を有する、いわゆる共重合高分子を用いることも可能である。しかしながら、本発明における作用、効果の観点で言うと、一般式(2)で表される繰り返し単位構造が20mo1%以上含まれていることが望ましい。

[0036]

本発明の画像形成材料は、以上に例示したような一般式(1)または(2)で表される構造の化合物を用いていることが大きな特徴である。これらの化合物の構造的特徴は、親水性部分と疎水性部分を有することと合せて、中ほどの部分に芳香環等を有する部位があり、この部分により染料や顔料等の色素材料と親和性を高めることができる。より好適な親水性を付与できるという点では、前記ポリオキシエチレン構造を有する化合物が水溶媒に対して好適に使用され得る。

[0037]

このような両親媒性かつ染料や顔料等の色素材料と親和性の高い構造が、本発明の画像形成材料や高分子分散型液晶素子の高性能、高分散性に非常に好適である性質を実現できる所以となっていると考えられる。

[0038]

また、一般式(2)で表される繰り返し単位構造を持つ高分子化合物は、例えば第一の発明の説明において先述した重合性化合物を重合することにより得られるが、先述したようにモノマーを顔料、水、添加剤とともに混合した後、紫外光等により重合することでも製造できる。

[0039]

通常の界面活性剤等の分散剤は外的刺激例えば熱や酸塩基等によりその分散性能を失いやすいことが知られているが、本発明の化合物及び高分子化合物はともに化学的安定性が高いばかりではなく、溶液の分散性も高い。その意味で本発明の化合物を用いた画像形成材料は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像形成方法に好適であり、非常に有用な画像形成材料であると言える。

[0040]

また高分子分散型液晶素子について、以下図2及び図3を参照して、本発明の 他の実施形態について説明する。

[0041]

本発明に係る液晶素子は、図2に符号P₁で示すように、所定間隙を開けた状態に配置された一対の基板1a, 1bと、これら一対の基板1a, 1bの間に配置された高分子分散型液晶2と、該高分子分散型液晶2を挟み込むように配置された一対の電極3a, 3bと、を備えている。

[0042]

また本発明者等が合成した新規化合物は、ポリオキシアルキル鎖や末端あるいは側鎖に-OHあるいは-COOHを有することが特徴である。また本発明の高分子化合物は、一般式(2)に示される構造のうち、同様なユニット構造を持つホモポリマーであっても、あるいは他の構造ユニットを持つコポリマーであっても良い。

[0043]

またポリマーの繰り返し数に特に制限はなく、所望の繰り返しユニット数を得ることが出来れば良い。例えば一般に数万以上の繰り返し単位のものをポリマーと呼ぶのであれば、本発明の新規化合物はそれより小さな繰り返し単位のもの、たとえばダイマーやトリマーあるいは繰り返し単位が1万未満のオリゴマーであってもよい。

[0044]

ところでこれら新規化合物のうち単独で液晶性を有するものがある。また単独で液晶性を有さない化合物は、別の化合物と混在された系においてその系が液晶性を有することが出来る。ここでは単独で液晶相を持たない化合物であっても、液晶材料と混合して液晶性を発現できるものを液晶性化合物あるいは液晶性高分子化合物と呼ぶことにする。この場合別の化合物とは本発明の新規化合物のうちから選ばれるものでも良く、あるいは公知の液晶化合物、例えば後述する低分子液晶化合物から選ばれても良い。

[0045]

なお本実施形態の高分子分散型液晶2とは、一例に新規な高分子化合物である 液晶性高分子化合物に、公知の低分子液晶組成物を分散させたものである。

[0046]

ここで、前記高分子分散型液晶 2 は、互いに相分離するように配置されている液晶性高分子化合物(マトリクス高分子) 2 a と低分子液晶組成物 2 b によって構成されている。そして、液晶性高分子化合物 2 a は、ネットワークを形成するように配置されるか(高分子ネットワークタイプ)、または分散配置(高分子分散タイプ)されている。低分子液晶組成物 2 b は、前記一対の電極 3 a 、 3 b を介して印加される電圧に応答するスイッチング可能な液晶材料である。

[0047]

ところで、本実施の形態に用いられる液晶性高分子2aとは、液晶秩序を持っている高分子材料を意味するが、低分子液晶組成物2bにメモリー性を発現させるためには、繰り返し単位構造にOH基またはCOOH基を含有するような液晶性高分子化合物を用いることが効果的である。

[0048]

次に、液晶性高分子化合物2a及び低分子液晶組成物2bの混合比について説明する。それぞれの物理的性質が現れる必要性から、液晶性高分子化合物2aの含有量は1wt%以上99wt%以下であり、好ましくは2wt%以上90wt%以下であり、さらに好ましくは5wt%以上70wt%以下にすると良い。また、低分子液晶組成物2bの成分比は、同様に1wt%以上99wt%以下であり、好ましくは10wt%以上98wt%以下、さらに好ましくは30wt%以上95wt%以下にすると良い。

[0049]

液晶性高分子化合物の成分中、〇H基またCOOH基を含有する繰り返し単位 は好ましくは30wt%以上、さらに好ましくは50wt%以上含まれていた方 が良い。

[0050]

このことと関連して、本発明におけるメモリー性発現の原因を考えてみる。

[0051]

液晶性高分子化合物と低分子液晶材料とを混合した場合、初期状態では低分子液晶は高分子化合物との界面において両分子間のファンデルワールス力によって、高分子化合物の配向方向に並んで配向する傾向がある。通常この相互作用は他の相互作用に比較し圧倒的に強いことから、一旦電場が与えられ低分子液晶がスイッチングして配向状態を変えても電場をシャットするとすぐさまもとの状態へもどってしまう。本発明ではここに着目し、液晶分子間のファンデルワールスカ以外の新たな相互作用を働かしうる構造を導入することが、スイッチオフした後のメモリ性発現のために有効であることを見出した。

[0052]

そして、具体例としてOH基またはCOOH基の集合が形成する凝集組織構造の有効性を見出した。すなわち本発明におけるメモリー性は、低分子液晶が通常の分子間のファンデルワールス力による配向状態以外に、OH基またはCOOH基の集合が形成する凝集組織構造との相互作用により、新たな配向状態を取り得たことにより発現したものと考えられる。

[0053]

そこに作用しているものはおそらくは〇H基またはCOOH基の集合によって 形成される凝集構造と低分子液晶との極性または水素結合による相互作用である と考えられる。従ってそのような相互作用を働かせるに充分な量の〇H基、CO 〇H基を導入することが重要であり、前記好ましい含有率を記載する所以である

[0054]

また、この相互作用は両材料の界面で起こることから、界面の相対体積があまり小さいことは好ましくなく、具体的には低分子液晶のドメインの平均径は50 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは20 μ m以下が望ましい。

[0055]

上述のような高分子分散型液晶2を製造する方法としては、例えば、液晶性モ ノマーと棒状液晶と重合開始剤とを混合した混合液を基板間隙に注入し、その後 で紫外線を照射する方法を挙げることができる。以下、本発明の化合物として液 晶性化合物を用い、低分子液晶材料として棒状液晶を用いた場合について詳述す る。

[0056]

本発明に用いられる棒状液晶は、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメ クチック液晶、カイラルスメクチック液晶等のサーモトロピック液晶材料である 。好ましくは液晶温度範囲を広げたり、諸物性を最適化するため、複数種の棒状 液晶材料を混合したものが用いられる。また、二周波駆動の液晶を好ましく用い ることができる。二周波駆動の液晶とは、印加する電界の周波数により誘電率異 方性の符号が異なる液晶である。例えば、低周波数の電界印加により液晶分子が 電界方向と平行に配向し、誘電異方性の緩和周波数以上の高周波電界を印加する ことにより電界方向と垂直に配向するようなものを言う。2周駆動の液晶として 具体的な化合物、組成物としては、例えば、2,3-ジシアノ-4-ペンチルオ キシフェニルー4ー(trans-4-エチルシクロヘキシル)ベンゾエイト、 2, 3-ジシアノー4-ペンチルオキシフェニルーtrans-4-プロピルー 1-シクロヘキサンカルボキシレイト、2,3-ジシアノ-4-エトキシフェニ ルー4ー(trans-4-ペンチルシクロヘキシル)ベンゾエイト2,3-ジ シアノー4ーエトキシフェニルー4ー(transー4ーブチルシクロヘキシル) ベンゾエイト、2,3-ジシアノー4ーブトキシフェニルー4ー(trans ー4ーブチルシクロヘキシル)ベンゾエイト等の低分子液晶を1種または2種以 上の混合物として用いることが出来る。本発明の液晶素子において、二周波駆動 の液晶を用いることで、例えば低周波電気信号で一旦メモリ状態へスイッチング させた後、髙周波電気信号を与えもとの状態へ復帰させることができる。

[0057]

また、これら以外の液晶性化合物と混合して用いても良い。もちろん、色素、 酸化防止剤等を添加して用いても良い。

[0058]

用いられる液晶性モノマーの具体例としては、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基等の重合基を有する液晶性化合物が挙げられる。本発明において必須のメモリー性を付与するために、好ましくはOH基、もしくはCOOH基をもつ液晶性モノマーが好ましく用いられる。また、相分離を促進するために架橋性の多

官能性のモノマーが好ましく用いられる。すなわち、液晶性高分子2aは、OH 基を有する架橋ユニットを含有するものであっても良い。

[0059]

また、架橋性モノマーの具体例としては、次の構造のものが挙げられる。

[0060]

【化3】

[0061]

ところで、本発明に係る液晶素子P₁をリバースモード(電圧印加時に散乱状態となるモード)としても良い。リバースモードの液晶素子は、前記一対の基板 1 a, 1 bに一軸配向処理を施しておいて注入した液晶をネマチック液晶状態と し、この状態で光重合することによって、液晶性高分子化合物と低分子液晶を一軸配向状態とすることで得られる。以下、この点につき詳述する。

[0062]

一軸配向制御膜(符号5a,5b参照)の形成方法としてはたとえば基板上に溶液塗工または蒸着あるいはスパッタリング等により、一酸化珪素、2酸化珪素、酸化アルミニウム、ジルコニア、フッ化マグネシウム、酸化セリウム、フッ化セリウム、シリコン窒化物、シリコン炭化物、ホウ素窒化物などの無機物やポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルイミド、ポリパラキシレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリシロキサン、セルロース樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂などの有機物を用いて被膜形成したのち、表面をビロード、布あるいは紙等の繊維状のもので摺擦(ラビング)することにより得られる。また、SiO等の酸化物あるいは窒化物などを基板の斜方から蒸着する、斜方蒸着法も用いられる。

[0063]

特に、より良好な一軸配向性を得るためにポリイミドラビング膜を一軸配向層

として用いることが好ましい。また、通常ポリイミドはポリアミック酸の形で塗膜し、焼成することで得られる。ポリアミック酸は各種の溶剤に溶解しやすいために生産性に優れている。最近では溶剤に可溶なポリイミドも生産されており、より良好な一軸配向性を得られ、高い生産性を有する点で好ましく用いられる。

[0064]

なお、高分子分散型液晶2は、上述のように液晶性モノマーを出発材料として 用いて製造しても良いが、高分子化した液晶性高分子化合物を直接、別途低分子 液晶と混合して用いることもできる。

[0065]

またスペーサー4については、市販のシリカビーズや樹脂ビーズ、さらには隔壁形状のものを挙げることができる。間隙寸法は、液晶材料によってその最適範囲及び上限値が異なるが、一般的にはコントラストなどの要請から、1.0~100μmの範囲にすると良い。

[0066]

ところで、上述した高分子分散型液晶2には、液晶性高分子2aや低分子液晶組成物2bだけでなく、必要に応じて、酸化防止剤やラジカル捕捉剤や光反応抑制剤や重合抑制剤や色素等を添加しても良い。特に液晶性高分子2aとしてCOOH基を有する繰り返し単位を用いた場合、COOH基がダイマー会合し易いために、これを抑制する目的で極性添加物を微量加えておくことが、メモリー性を改善するためには好ましい。

[0067]

また、本発明においては、より好ましい配向状態を作り出す上で、以上のような作製工程を経た後、後処理として熱処理することも可能である。熱処理を加えることで、液晶性高分子化合物または(あるいは及び)液晶組成物が自己組織化を図り、より好ましい配向状態を作り出す場合が有る。

[0068]

一方、上述した基板1a,1bには液晶素子用の基板として市販されているガラス板やプラスチック板を用いれば良い。また、電極3a,3bには、ITO(インジウム・ティン・オキサイド)等の透明電極や、金属等の反射電極を用いる

と良い。さらに、各電極3 a, 3 bを覆うように、電気的ショートを防止するための絶縁層や、高分子分散型液晶2を配向させるための配向制御膜5 a, 5 bを設けても良い。また、配向制御膜5 a, 5 bには一軸配向処理を施すと良いが、上下の一軸配向処理は対称にしても、非対称にしても良い。さらに、各画素にカラーフィルターを設けて、カラー表示できるようにしても良い。

[0069]

またさらに、本発明に係る液晶素子は、図2に示すような透過型としても良く、図3に示すような反射型としても良い。ここで、図3の符号6は、下側電極3 bと下側基板1 bとの間に配置された光吸収板を示すが、画像輝度を高めたい場合には光吸収板の替わりに光反射板や光散乱板を用いても良い。また、これらの光吸収板等の配置個所は、図示の位置(すなわち、下側電極3 bと下側基板1 bとの間)だけに限られるものではなく、液晶素子P2の裏側(後方)としても良い。

[0070]

さらに、一方の電極3 a 又は3 b を画素毎に配置すると共に能動素子を接続することにより、液晶素子をアクティブマトリクス型としても良い。

[0071]

本発明の化合物は例えば以下に示したような方法で合成することができる。 以下に示した合成方法中に用いられる化合物は一例であり、もちろん本発明を限 定するものではない。

[0072]

【化4】

1) 末端に OH 基を有し、別末端に重合性基を有する液晶性化合物の合成例

2) 末端にポリエチレンオキサイド鎖を有し、別末端に重合性基を有する液晶性化合物の合成例

[0073]

ここでさらに具体的な化合物の合成方法について説明する。

[0074]

≪化合物 (A) の合成≫

【化5】

[0075]

4 - ベンジルオキシフェノールを50mmo1と55mmo1の炭酸カリウム、2-(2-(2-クロルエトキシ)エトキシ)エタノール55mmo1をエタノール中加熱還流7時間した。エタノールを留去し、ヘキサン、酢酸エチル混合溶媒に溶解する成分をカラムクロマトグラフィーを行なうことにより、

【化6】

を48%の収率で得た。これを、メタノール中、パラジウムカーボンとともに水素気流化、脱ベンジル化したものを定量的に得た。さらにこれを15mmo1と 【化7】

を15mmo1とを1.2等量のジシクロヘキシルカルボジイミドととともにトルエン中、40時間攪拌した。ろ過後、トルエンを留去し、カラムクロマトグラフィーを行ない、目的化合物を28%の収率で得た。

[0076]

≪化合物(B)の合成≫

【化8】

[0077]

上記の2-(2-(2-クロルエトキシ) エトキシ) エタノールを2-(2-(2-(2-クロルエトキシ) エトキシ) エトキシ) エトキシ) エトキシ) エトキシ) エタノールに変え、上記と同様の合成方法により、目的化合物を合成した。

[0078]

≪化合物(C)の合成≫

【化9】

[0079]

上記のベンジルオキシフェノールを4-(4-ベンジルオキシフェニル)-フェノールに変え、上記と同様の合成方法により、目的化合物を得た。

[0800]

同様にアルキル鎖長の異なる化合物(D)を合成した。

[0081]

≪化合物(D)≫

【化10】

[0082]

同様に、11-クロルウンデカノールを用いて(E)、(F)を合成した。

[0083]

【化11】

≪化合物(E)≫

[0084]

【化12】

≪化合物(F)≫

また以下に本発明の高分子化合物を合成し、一部の物性値を測定した結果を述べる。

[0086]

≪上記(A)の髙分子化合物である(G)≫

化合物(A) 5mmolを重合開始剤であるアゾピスイソブチロニトリル(A

IBN) 0.1mmolともにトルエン中50℃で20時間重合反応を行った。再沈法により高分子化合物(G)を単離した。

[0087]

排除体積クロマトグラフィーで分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の 重量平均分子量Mwが13500、Mnが8800であった。DSC測定を行な ったところ、ガラス転移点Tgは21℃であった。

[0088]

≪上記化合物(B)の髙分子化合物である(H)≫

上記と同様に化合物(B)の重合反応を行い、高分子化合物である(H)を得た。

[0089]

排除体積クロマトグラフィーで分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の 重量平均分子量Mwが12100、数平均分子量Mnが7800であった。DS C測定を行なったところ、ガラス転移点は15℃であった。

[0090]

≪上記化合物 (C) の高分子化合物である (I) ≫

上記と同様に(C)の重合反応を行い、高分子化合物である(I)を得た。

[0091]

排除体積クロマトグラフィーで分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の Mwが14100、Mnが9800であった。DSC測定を行なったところ、ガラス転移点は22℃であった。

[0092]

次に、本実施の形態の作用について説明する。

[0093]

いま、前記一対の電極3 a, 3 bに電圧を印加すると、高分子分散型液晶2の配向状態(固定されている配向状態)に対して、低分子液晶組成物2 bの配向状態が変化(スイッチング)され、透過光や反射光が変調される。このような光変調を画素毎に行うことにより、様々な画像を表示できる。なお、このように印加する電圧の大きさを制御することにより、アナログ階調表示が可能となる。

[0094]

次に、本実施の形態の効果について説明する。

[0095]

本実施の形態によれば、電極3 a, 3 bへの電圧印加によって、光の散乱に寄与する屈折率のマッチング/ミスマッチングが制御され、その結果、画像の輝度やコントラストが大きく改善される。しかも、本実施の形態によれば、高分子分散型液晶2はメモリー性を有しているため、電圧印加を停止した状態でも画像表示は持続され、消費電力の低減を図ることができる。

[0096]

ところで、液晶性高分子化合物2aと低分子液晶組成物2bとが相分離した状態にない場合、或いは相分離状態が不十分の場合には、スイッチングに要する時間が非常に長いか、不明確であったり、初期状態へのリセットの仕方が熱処理であったりと実用上問題がなお大きいが、本実施の形態によれば、液晶性高分子化合物2aと低分子液晶組成物2bとが相分離した状態にあるため、従来例のような問題が解消した。

[0097]

【実施例】

以下、実施例に沿って本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)

[0098]

【化13】

<使用した化合物 A1>

[0099]

【化14】

<使用した化合物 A2>

[0100]

<使用した顔料>

キャボット社製カーボンブラックモーグルL

これらを用いて、A1、A2、カーボンブラック、グリセリン、イソプロピルアルコール、蒸留水をそれぞれ2重量部、7重量部、4重量部、19重量部、10重量部、60重量部をサンドミルで混合し、分散インクを得た。これをキヤノン社製インクジェットプリンター(型名BJC-430J)のブラックインクタンクに充填し普通紙に印字を行った。

[0101]

(実施例2)

実施例1で使用したA2をさらにラジカル重合して得た高分子化合物A3を用いて、A3、カーボンブラック、グリセリン、イソプロピルアルコール、蒸留水をそれぞれ6重量部、3重量部、18重量部、10重量部、63重量部をサンドミルで混合分散し、分散インクを得た。これを上記キヤノン社製BJC-430Jのブラックインクタンクに充填し普通紙に印字を行った。

[0102]

(実施例3)

実施例1で用いたA1とA2を1:9のモル比でラジカル重合した高分子化合物A4を得た。これを用いて実施例2のA3に代えてインク溶液を用意し、同様に印刷テストを行った。

[0103]

<印字結果>

以上の実施例1~3の印字結果は、以下の通りであり、きれいに印字が行われた。これを官能評価し数値化した。この数値は印字のきれいさを表し、数値が大きいほどフェザリングやにじみが少なく光学的反射濃度が高いことを示す。

[0104]

実施例1~3における印字結果は、BJC430Jに付属の黒色染料インクと 比較して、フェザリングと呼ばれる欠陥も少なくて良好であった。

[0105]

目視による官能評価によると、実施例2と付属黒色インクの結果をそれぞれレベル3およびレベル1とすると、実施例1の結果がレベル2、実施例3の結果はレベル3であり、本発明の化合物が良い分散剤であることを示していた。

[0106]

また上記カーボンブラックに代えて本発明に用いられる分散染料、顔料の例を挙げる。染料としては、C. I. DirectBlack17、IJA260、C. I. DirectYellow11、IJR-016、C. I. 42090 等が挙げられる。顔料としては、カーボンブラック、例えば三菱化成製No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、#220B、MA-100、コロンビアカーボン社製のRaven1255、Raven1060、キャボット社製Regal330R、Regal660R、MogulL、DEGUSS社製のColorBlackFW18、Printex35、PrintexU等が挙げられる。またカラー顔料としては、アゾ系顔料、イソインドリノン系高級顔料、キナクリドン系高級顔料、ジオキサンバイオレット、ペリノン・ペリレン系高級顔料等の有機顔料やウルトラマリン、プルシアンブルー、チタニウムイエロー、モリブデンレッド等の無機顔料も使用可能である。

[0107]

本発明によれば、高機能、高性能の分散型インクとしての画像形成材料を提供することができる。

[0108]

(実施例4)

本実施例では、図2に示す透過型液晶パネル(液晶素子) P₁を作製した。

[0109]

高分子分散型液晶組成物2として、高分子化合物2aは、下記の重合性化合物A1と重合性化合物A2とによって構成した。低分子液晶組成物Bにはチッソ社製二周波駆動ネマチック液晶DF01XXを用いた。なお、重合性化合物A1、重合性化合物A2、及び低分子液晶組成物Bの混合比は10:10:80とし、さらに2,6-ジターシャルプチルー4-メチルフェノールを200ppm添加

し、チバガイギー社製光重合開始剤イルガキュア184を2wt%添加した。

[0110]

【化15】

< 重合性化合物 A 1 >

【化16】

<重合性化合物A2>

[0112]

次に、図2に示す液晶パネルP₁の製造方法について説明する。

[0113]

まず、各ガラス基板1a, 1bにはITO電極3a, 3bを形成し、その表面には、下記繰り返し単位を有するポリイミドの前駆体のポリアミック酸2.1w t%溶液を1回目は500rpmで5秒間、2回目は1500rpmで30秒間の条件で回転塗布した。

[0114]

【化17】

その後、80℃の温度で5分間の前乾燥を行ない、220℃の温度で1時間の加熱焼成を施して配向制御膜5a,5bを作製した。そして、これらの配向制御

膜5a,5bに対しては、一軸配向処理としてナイロン布によるラビング処理を 施した。

[0116]

次に、所定のIPA溶液(樹脂ピーズ4を0.01重量%で分散させたIPA溶液)を、一方のガラス基板1bの表面(正確には配向制御膜5bの表面)に1500rpm、10secの条件でスピン塗布し、分散密度が100/mm²程度となるように樹脂ピーズ4を散布した。

[0117]

そして、ガラス基板1bの周縁には、熱硬化型の液状接着剤を印刷法により塗工し、ラピング軸が一致するように2枚のガラス基板1a,1bを貼り合わせた。さらに、オーブンを用いて150℃の温度に90分間加熱し、接着剤を硬化させた。

[0118]

次に、高分子分散型液晶組成物2を等方相状態で溶解し均一に混合し、この混合物を、100℃の温度で常圧で基板間隙に注入した。この組成物は50℃でラビング方向に一軸配向していることが偏光顕微鏡下観察された。この状態で約12mW/cm²、中心波長365nmの紫外線で5分間露光して重合性化合物を光重合して高分子化し、液晶パネルP₁を作製した。

[0119]

上述のように露光した状態では低分子棒状液晶が良く相分離し、メトラー社製ホットステージ中偏光顕微鏡下の観察によると、低分子棒状液晶DF01XXが等方相となる温度以上の120℃では、低分子液晶材料が等方性液体になっているために、重合した高分子化合物のテクスチャーのみが観測される。この素子では、偏光顕微鏡で消光位が観測されたために、該高分子化合物がラビング軸に沿って一軸配向しているのがわかった。また室温では低分子液晶が良く一軸配向していることが偏光顕微鏡で観察された。

[0120]

このようにして作製した液晶パネル P_1 に30V、60Hzの電気信号を印加し、その様子を偏光顕微鏡にて確認したところ、液晶の応答が確認された。その

後、電圧印加を休止すると、液晶応答はメモリーされたままであり、高分子分散 型液晶 2 のメモリー性を実現できたことが分かった。

[0121]

上述のような電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定したところ、電圧印加終了後の透過率は電圧印加前の透過率に対し、2/3であった。

[0122]

実施例のそれはまた、目視でも光散乱の変化を確認した。この液晶素子は光シャッターとして使用できることがわかった。

[0123]

(比較例)

上述した重合性化合物 A 1 及び A 2 の代わりに下記の構造の重合性モノマーα を用い、重合性モノマーαと低分子液晶組成物 B との混合比を 2 0:8 0として液晶パネルを作製した。その他の構成や製造方法は実施例 4 と同様にした。

[0124]

$$CH_2 = CHCOO(CH_2)_{6}O - Ph - COO - Ph - OC_{6}H_{13}$$
[0125]

このようにして作製した液晶パネルに30V、60Hzの電気信号を印加し、その様子を偏光顕微鏡にて確認したところ、液晶の応答(散乱状態)が確認された。その後、電圧印加を休止すると、液晶は電圧印加前の状態(非散乱状態)に戻ってしまい、メモリー性は全く有していないことが分かった。

[0126]

上記同様、電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定 したところ、電圧印加終了後の透過率と電圧印加前の透過率との比は1.0であった。

[0127]

(実施例5)

本実施例では、実施例4と同様、重合性液晶性化合物A1、重合性液晶性化合物A2及び低分子液晶組成物Bを10:10:80の割合で混合し、該混合物に

はトリエチルアミンを1.5wt%添加して高分子分散型液晶2を作製した。その他の構成や製造方法は実施例4と同様とである。

[0128]

そして、実施例4と同様に電圧印加をして偏光顕微鏡によって液晶応答の様子 を確認したところ、メモリー性が確認された。

[0129]

また、上述のような電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定したところ、電圧印加終了後の透過率は電圧印加前の透過率に対し、10/17であった。

[0130]

次にこのセルに30V、100kHz(これは二周波駆動液晶がホモジニアス 方向にスイッチングする周波数)の電気信号を印加したところ、初期の状態に戻った。この液晶素子は光シャッターとして使用できることがわかった。

[0131]

(実施例6)

本実施例では、実施例4で使用した重合性液晶性化合物A1や重合性液晶性化合物A2や低分子液晶組成物Bの他に、下記の構造の架橋性モノマーA3を使用し、

【化18】

それらA1, A2, A3, Bを、

A1:A2:A3:B=7:7:6:20 の混合比で混ぜ合わせ、トリエチルアミンを1.0wt%添加して高分子分散型液晶2を作製した。その他の構成や製造方法は実施例4と同じにした。

[0132]

そして、実施例4と同様に電圧印加をして偏光顕微鏡によって液晶応答の様子 を確認したところ、メモリー性が確認された。 [0133]

また、上述のような電圧印加に伴う透過率の変化をフォトマルチプライヤーにより測定したところ、電圧印加終了後の透過率は電圧印加前の透過率に対し、10/18であった。

[0134]

この液晶パネルは光シャッターとして使用できることがわかった。本発明の液晶素子は前記高分子分散型液晶が、液晶性高分子化合物と低分子液晶組成物とが互いに相分離した状態で構成され、かつ、前記一対の電極を介して印加される電圧に応答し、かつ、電圧印加を休止した後もその応答状態がメモリーされる、ことが特徴である。そのために電圧印加を停止した状態でも画像表示は持続され、消費電力の低減を図ることができる。

[0135]

また前記相分離状態が完全であるために、従来の高分子分散型液晶素子が持っていた欠点も改善されている。

[0136]

また本発明によれば、光の散乱状態を制御しているため、偏光板を用いなくて も光のスイッチングが可能となり、偏光板が不要な分、コスト低減等を図ること ができる。

[0137]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の化合物及び高分子化合物を用いて、インクジェットプリンタ用の良質なインクを提供できた。またメモリー性のある高分子分散型液晶素子を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の画像形成材料が好ましく使われる画像記録装置の概要を示す図。

【図2】

本発明に係る液晶パネルの構造の一例を示す断面図。

【図3】

本発明に係る液晶パネルの構造の他の例を示す断面図。

【図4】

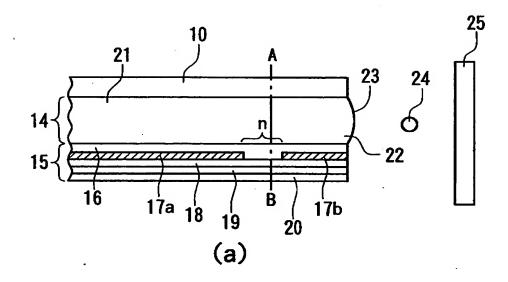
従来の液晶パネルの構造の一例を示す断面図。

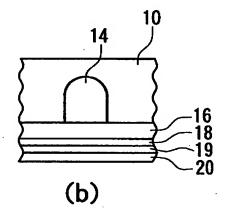
【符号の説明】

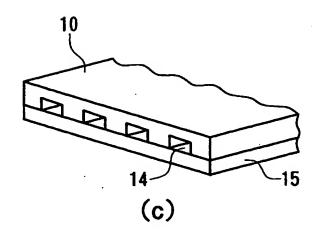
- 1 a, 1 b ガラス基板(基板)
- 2 高分子分散型液晶
- 2 a 液晶性高分子化合物
- 2 b 低分子液晶組成物
- 3 a, 3 b ITO電極(電極)
- 10 基材
- 14 溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護層
- 17a、17b アルミニウム電極
- 18 発熱抵抗体層
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 21 インク
- 22 オリフィス
- 23 メニスカス
- 24 インク滴
- 25 被印字体
- P₁ 液晶パネル (液晶素子)
- P2 液晶パネル (液晶素子)

【書類名】 図面

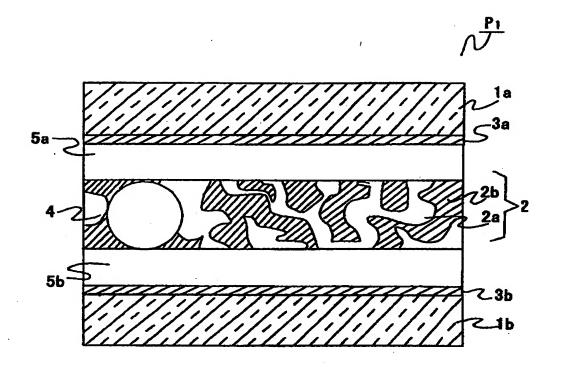
【図1】



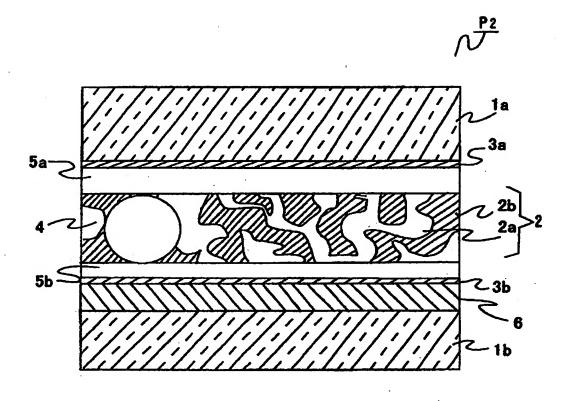




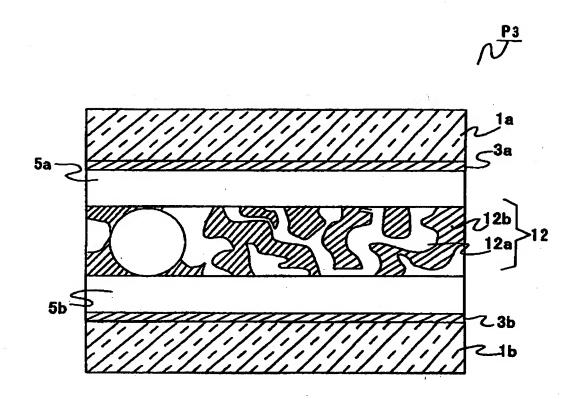
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散性の高い新規化合物及び高分子化合物を提供し、インクジェット プリンター用のインクや高分子分散型液晶素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式で表される新規化合物、および高分子化合物を作成した。これは分子内にカルボニル基と水酸基をもち、かつ芳香環基を持つことが特徴である。これを用いて、インクジェットプリンタ用のインク組成物を作成したところ、印字性能が向上し、経時安定性も向上した。また液晶性を有する化合物モノマーと低分子液晶材料を混合して、液晶パネル中に注入して高分子分散型液晶素子を作成したところ、メモリー性がある素子が得られた。

一般式(1)

A-B-D-(E-G) e-(J) j-K-L

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キヤノン株式会社